

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



550865

(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

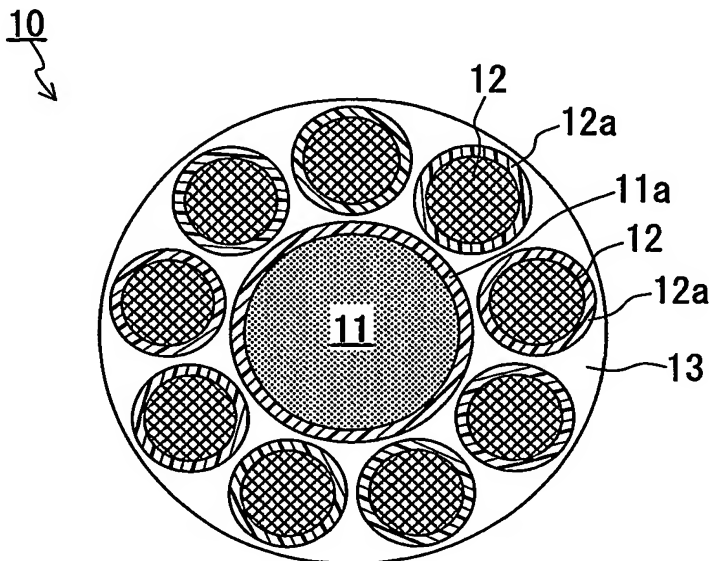
(10) 国際公開番号  
WO 2004/090224 A1

- (51) 国際特許分類: D07B 5/00 (74) 代理人: 鎌田 耕一 (KAMADA, Koichi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号トモエマリオンビル7階 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005037
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 7 日 (07.04.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-105709 2003 年 4 月 9 日 (09.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秋山 光晴 (AKIYAMA, Mitsuharu) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 梶原 啓介 (KAJIHARA, Keisuke) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: REINFORCING CORD FOR REINFORCING RUBBER AND RUBBER PRODUCT USING THE SAME

(54) 発明の名称: ゴムを補強するための補強用コードおよびそれを用いたゴム製品



(57) Abstract: A reinforcing cord is a cord for reinforcing rubber and includes a carbon fiber strand (11) and glass fiber strands (12) arranged around the carbon fiber strand (11). The reinforcing cord has tensile strength sufficient to reinforce a rubber product, and has high dimension stability and bending fatigue resistance.

(57) 要約: 本発明の補強用コードは、ゴムを補強するための補強用コードであって、炭素繊維ストランド(11)と炭素繊維ストランド(11)の周囲に配置された複数のガラス繊維ストランド(12)とを含む。本発明によれば、ゴム製品の補強に十分な引張強度を有するとともに、寸法安定性および耐屈曲疲労性が高い補強用コードが得られる。

WO 2004/090224 A1



- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

ゴムを補強するための補強用コードおよびそれを用いたゴム製品

### 技術分野

本発明は、ゴムを補強するための補強用コードおよびそれを用いたゴム製品に関する。

### 背景技術

ゴムベルトやタイヤといったゴム製品の補強材として、ガラス繊維やアラミド繊維といった補強用繊維が用いられてきた。しかし、これらの  
10 ゴム製品は屈曲応力を繰り返し受けるため、屈曲疲労によって性能が低下しやすい。その結果、補強用繊維とゴムマトリックスとの間で剥離が生じたり、補強用繊維が摩耗することによって強度低下が生じたりしやすい。そのため、これらのゴム製品に用いられる補強用繊維には、高い耐屈曲疲労性が求められる。

15 一方、自動車の内燃機関のカムシャフト駆動などに用いられるタイミングベルトでは、適切なタイミングを維持するために高い寸法安定性が要求される。また、インジェクションポンプの補助駆動や、産業機械の動力伝達に用いられるゴムベルトでは、高強度で高弾性であることが要求されている。

20 上記要求を達成するために、従来から、特定の補強用繊維を含む補強用コードが用いられてきた。補強用繊維としては、たとえば、高強度ガラス繊維や、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維（アラミド繊維）が使用されてきた。最近では、炭素繊維やポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる繊維も用いられている。例えば、特開平 8 -

1 7 4 7 0 8 号公報には歯付きベルトの抗張体として炭素繊維が提案されている。

ゴムを補強するためのコードには、高強度、高弾性、及び曲げに対する柔軟性や耐摩耗性といった様々な特性が要求される。しかし、1 種類  
5 の補強用繊維を用いる従来の補強材では、強度と耐屈曲性とのバランスを取ることは難しい。例えば、補強用繊維として炭素繊維を用いた補強用コードは、高強度で高弾性であるが耐屈曲性が低く、屈曲による強度低下が生じやすいという問題があった。

#### 10 発明の開示

このような状況に鑑み、本発明は、ゴム製品の補強に十分な引張強度を有するとともに、寸法安定性および耐屈曲疲労性が高い補強用コードを提供することを目的の1つとする。また、本発明は、その補強用コードを用いたゴム製品を提供することを目的の1つとする。

15 上記目的を達成するため、本発明の補強用コードは、ゴムを補強するための補強用コードであって、炭素繊維ストランドと前記炭素繊維ストランドの周囲に配置された複数のガラス繊維ストランドとを含む。

また、本発明のゴム製品は、ゴム部と、前記ゴム部に埋め込まれた補強用コードとを含み、前記補強用コードが上記本発明の補強用コードで  
20 ある。

本発明によれば、ゴム製品の補強に十分な引張強度を有するとともに、寸法安定性および耐屈曲疲労性が高い補強用コードが得られる。該コードを用いている本発明のゴム製品は、高性能で耐久性に優れる。

#### 25 図面の簡単な説明

図1は、本発明の補強用コードの一例を模式的に示す断面図である。

図 2 は、本発明の補強用コードの構造の一例を模式的に示す図である。

図 3 は、本発明のゴム製品の一部を示す分解斜視図である。

図 4 は、屈曲試験の方法を模式的に示す図である。

5

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明する。

##### <補強用コード>

本発明の補強用コードは、炭素繊維ストランドと炭素繊維ストランド  
10 の周囲に配置された複数のガラス繊維ストランドとを含む。

炭素繊維ストランドは、典型的には炭素繊維のみからなるが、本発明の効果が得られる限り、他の繊維を含んでもよい。炭素繊維ストランドに占める炭素繊維の割合は、通常 99 重量%以上であり、典型的には 100 重量%である。

15 ガラス繊維ストランドは、典型的にはガラス繊維のみからなるが、本発明の効果が得られる限り、他の繊維を含んでもよい。ガラス繊維ストランドに占めるガラス繊維の割合は、通常 99 重量%以上であり、典型的には 100 重量%である。

本発明の補強用コードの繊維ストランドは、典型的には、炭素繊維ストランドとガラス繊維ストランドのみからなる。ただし、本発明の効果が得られる限り、他の繊維からなるストランドを含んでもよい。炭素繊維ストランドの断面積とガラス繊維ストランドの断面積との合計が、繊維ストランドの全断面積に占める割合は、通常 95%以上で、典型的には 100%である。

25 コードの中心部に配置される炭素繊維ストランドは、その特性によって、コードに対して高い引張強度と優れた寸法安定性を付与する。耐屈

曲疲労性が高い補強用コードを得るには、コード及びコードによって補強されるマトリックスゴムが屈曲された場合に、引っ張り応力や圧縮応力を緩和する構造が必要となる。ガラス繊維ストランドは、炭素繊維ストランドに比べて、弾性率が低く耐摩耗性が高い。このようなガラス繊維ストランドで炭素繊維ストランドの周囲を取り巻くことによって、引っ張り応力や圧縮応力を緩和できるため、耐屈曲疲労性が高い補強用コードが得られる。このような効果は、単に炭素繊維とガラス繊維とを混合してストランドを形成しても得られない。本発明の補強用コードは、炭素繊維ストランドとガラス繊維ストランドとを特別な配置で組み合わせたハイブリッドコードであり、強度、寸法安定性および耐屈曲疲労性に優れる。また、ガラス繊維ストランドは、通常、炭素繊維ストランドよりもゴムとの接着性が高いため、本発明の補強用コードはゴムとの接着性に優れる。

炭素繊維ストランドとしては、引張弾性率が  $155 \sim 650 \text{ GPa}$  の範囲のものが好適に用いられる。そのような炭素繊維ストランドの密度は、たとえば  $1.74 \sim 1.97 \text{ g/cm}^3$  である。特に、直径が  $4 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$  の炭素フィラメントを  $500 \sim 25000$  本束ねて形成される、 $30 \sim 2000 \text{ tex}$  のストランドが好適に使用される。

炭素繊維ストランドの全断面積は、炭素繊維ストランドの全断面積とガラス繊維ストランドの全断面積との合計の  $20 \sim 80\%$  の範囲であることが好ましい。コードの中心側に配置された炭素繊維ストランドは、高い引張強度と優れた寸法安定性とに寄与する。しかし、コード内における炭素繊維ストランドの割合が高すぎると、静的強度は向上するが、屈曲性が低下する場合がある。そのため、炭素繊維ストランドの全断面積は、炭素繊維ストランドの全断面積とガラス繊維ストランドの全断面積との合計の  $80\%$  以下（より好ましくは  $70\%$  以下）であることが好

ましい。一方、コード内における炭素繊維ストランドの割合が低すぎると、炭素繊維ストランドによる効果を十分に得ることができない場合がある。そのため、炭素繊維ストランドの全断面積は、炭素繊維ストランドの全断面積とガラス繊維ストランドの全断面積との合計の20%以上  
5 (より好ましくは40%以上)であることが好ましい。

炭素繊維ストランドは、燃られていてもよいし、燃られていなくてもよい。炭素繊維ストランドの燃り数は、5.0回/25mm以下、すなわち、25mmあたりの燃り数が5.0回以下であることが好ましい。炭素繊維ストランドの燃り数は、より好ましくは2.5回/25mm以下  
10 下である。

また、炭素繊維ストランドの表面には、接着性を向上させるための処理や繊維がほつれるのを防止するための処理をしてもよい。たとえば、炭素繊維ストランドの表面に、ゴムを含む被膜を形成してもよいし接着剤を塗布してもよい。そのような被膜は、たとえば、レゾルシンおよび  
15 ホルマリンの初期縮合物とゴムラテックスとの混合物を主成分とする処理液(以下、「RFL処理液」という場合がある)を用いて形成できる。レゾルシンおよびホルマリンの初期縮合物には、公知のものを適用できる。たとえば、レゾルシンとホルムアルデヒドをアルカリ性触媒(たとえば水酸化アルカリ)の存在下で反応させて得られるレゾール型の縮  
20 合物や、レゾルシンとホルムアルデヒドを酸触媒の存在下で反応させて得られるノボラック型の縮合物を用いることができる。なお、エポキシ化合物やイソシアネート化合物などを用いて、ガラス繊維ストランドの表面の接着性を向上させる処理を行ってもよい。

ガラス繊維ストランドとしては、弾性率が60~80GPaのものが  
25 好適に用いられる。そのようなガラス繊維ストランドの密度はたとえば約2.5g/cm<sup>3</sup>であり、引張強度はたとえば250~310cN/

d t e x ( 2 8 0 ~ 3 5 0 g f / d ) である。ガラス繊維ストランドに使用されるガラス繊維としては、たとえば、Eガラス繊維のフィラメントや高強度ガラス繊維のフィラメントを用いることができる。ガラス繊維ストランドとしては、ガラスフィラメント（直径がたとえば7~9  $\mu$  m）を200~2400本束ねて下撚りすることによって得られるストランドであって、太さが20~480 t e x の範囲であるものが好ましく用いられる。

ガラス繊維ストランドはコードの外周側に配置されるため、コードが埋め込まれるマトリックスゴムとの接着性が重要である。ガラス繊維ストランドとマトリックスゴムとの接着性は、接着性を向上させるための処理をガラス繊維ストランドに施したり、ガラス繊維ストランドに撚りを加えたりすることによって向上させることができる。

ガラス繊維ストランドの表面は、レゾルシンおよびホルマリンの縮合物とゴムラテックスとの混合物を主成分とする処理液（R F L 処理液）で処理されていてもよい。これによって、ガラス繊維ストランドの耐屈曲疲労性を向上でき、また、ガラス繊維ストランドとゴムとの接着性を向上できる。また、他の方法によってガラス繊維ストランドの表面にゴムを含む被膜を形成してもよい。また、ガラス繊維ストランドの表面に接着剤を塗布してもよい。たとえば、エポキシ化合物やイソシアネート化合物などを使用して、ガラス繊維ストランドの表面の接着性を向上させる処理を行ってもよい。

ガラス繊維ストランドは、0.25~5.0回/25mmの範囲の撚り数で下撚りされていてもよい。撚り数をこの範囲とすることによって、耐屈曲疲労性を改善することができる。ガラス繊維ストランドに下撚りが施されている場合、補強用コードは、ガラス繊維ストランドの下撚りの方向とは逆の方向に上撚りされていてもよい。この構成によれば、



燃り戻りを減少させることができる。

炭素繊維ストランドとガラス繊維ストランドとが共に下燃りされる場合には、同じ方向に下燃りされていてもよい。

本発明の補強用コードは上燃りされていてもよい。その場合、上燃り  
5 数は0.5～10回/25mmの範囲であることが好ましい。

本発明の補強用コードの表面には、ゴムを含む被膜（オーバーコート層）が形成されていてもよい。この被膜は、コードが埋め込まれるマトリックスゴムに応じて選択することが好ましい。たとえば、マトリックスゴムが水素化ニトリルゴム系のゴムである場合には、クロロスルホン  
10 化ポリエチレンゴム（CSM）を含む処理液で被膜を形成することが好ましい。

本発明の補強用コードの一例を図1に示す。図1のコード10は、中心部に配置された炭素繊維ストランド11と、炭素繊維ストランド11の周囲に配置された複数のガラス繊維ストランド12と、すべてのスト  
15 ランドを覆うように形成されたオーバーコート層13（ハッチングは省略する）とを備える。炭素繊維ストランド11の表面には、被膜11aが形成されており、ガラス繊維ストランド12の表面には被膜12aが形成されている。なお、被膜11aおよび12a、ならびにオーバーコート層13は省略してもよい。

20 本発明の補強用コードに上燃りが加えられている場合の炭素繊維ストランド11およびガラス繊維ストランド12の配置を図2に模式的に示す。この場合、複数のガラス繊維ストランド12は、炭素繊維ストランド11を中心として螺旋状に配置される。

炭素繊維ストランド11の数とガラス繊維ストランド12の数とは、  
25 コードに要求される特性や、ストランドの特性に応じて選択される。〔炭素繊維ストランドの数〕/〔ガラス繊維ストランドの数〕の比の好ま

しい例としては、たとえば、[1] / [3 ~ 30]、[2] / [6 ~ 30] および [3] / [10 ~ 40] が挙げられる。中心部に配置される炭素繊維ストランドが複数である場合には、複数の炭素繊維ストランドを束ねて撚りを加えてもよいし、撚りを加えなくてもよい。

- 5 炭素繊維ストランドは、ガラス繊維ストランドに比べてマトリックスゴムとの接着性が低いことが多い。従って、炭素繊維ストランドがマトリックスゴムと接触しないように、炭素繊維ストランドの周りを取り囲むように複数のガラス繊維ストランドを配置することが好ましい。

- 本発明のコードは公知の方法で製造できる。本発明のコードを製造する  
10 方法の一例を以下に説明する。

- 繊維ストランドは、繊維のフィラメントを束ねることによって形成できる。ストランドには、下撚りを加えてもよい。また、複数のストランドを束ねて撚りを加え、1本のストランドとしてもよい。形成したストランドには、特定の処理、たとえばRFL処理液による処理、を行って  
15 もよい。

- なお、RFL処理液を用いて被膜を形成する場合、RFL処理液にストランドを浸漬した後に熱処理すればよい。RFL処理液に用いられるゴムラテックスに特に制限はなく、たとえば、アクリルゴム系ラテックス、ウレタンゴム系ラテックス、スチレン・ブタジエンゴム系ラテックス、ニトリルゴム系ラテックス、クロロスルホン化ポリエチレン系ラテックス、それらの変性ラテックス、またはそれらの混合物を用いることができる。被膜は、エポキシ化合物やイソシアネート化合物などの一般的な接着剤を用いて形成してもよい。

- 炭素繊維ストランドとガラス繊維ストランドとは、公知の方法で束ね  
25 ることができる。たとえば、中心部ガイド孔とその周囲に配置された複数の外周部ガイド孔とを備えるガイドを用いて束ねることができる。複

数の外周部ガイド孔は、中心部ガイド孔の中心からほぼ等しい距離に配置される。

1 本または複数本の炭素繊維ストランドは、中心部ガイド孔に通される。炭素繊維ストランドは、無撚りでも下撚りされていてもよい。ガラス繊維ストランドは、外周部ガイド孔に通される。ガラス繊維ストランドは、下撚りされていることが好ましい。これらのストランドが上撚りされて束ねられる。上撚りの撚り数は、0.5～10回/25mm程度が好ましく、その撚りの方向はガラス繊維ストランドの下撚りの方向と同じ方向であってもよいし、逆方向であってもよい。上撚りと下撚りとを同じ方向とすることによって、すなわち、いわゆるラング撚りとすることによって、耐屈曲疲労性がより高いコードが得られる。

本発明のコードを製造するための装置に限定はなく、様々な装置、たとえば、リング撚糸機やフライヤー撚糸機、撚り線機などを用いることができる。

15 上述の処理剤のみではマトリックスゴムと補強用コードとの接着強度が不十分な場合には、コードの表面に更に別の接着剤を塗布してもよいし、ゴム被膜（オーバーコート層）を形成してもよい。ゴム被膜によって、コードとマトリックスゴムとの親和性を高めることができる。ゴム被膜のゴムとしては、水素添加ニトリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（CSM）、クロロプレンゴム、天然ゴム、ウレタンゴム等

20 を用いることができる。これらのゴムは架橋剤とともに用いられる。ゴム被膜のゴムは、通常、マトリックスゴムの種類に応じて公知のゴムから選択される。ゴム被膜の量に特に限定はないが、ゴム被膜形成前のコードの重量に対して、2.0～10.0重量%であることが好ましい。

25 本発明のコードは、様々なゴム製品やゴム部材の補強に用いることができ、特に、歯付きベルトや移動ベルトといったゴムベルトやゴムクロ

ーラ (rubber crawler) の補強に好適である。本発明の補強用コードは、1本のロープの形態で使用してもよいし、シート状の補強材の形態で使用してもよい。シート状の補強材は、平行に配置された複数の該コードを緩く接着することによって得られる。

5      <ゴム製品>

本発明のゴム製品は、ゴム部と、ゴム部に埋め込まれた補強用コードとを含み、その補強用コードが上記本発明の補強用コードである。本発明は、様々なゴム製品やゴム部材に適用され、たとえば、歯付きベルトや移動ベルトといったゴムベルト、ゴムクローラ、タイヤコードなどに適用される。

本発明のゴム製品では、本発明の補強用コードの占める割合が10～70重量%の範囲であることが好ましい。本発明の補強用コードの量や配置は、ゴム製品に求められる特性に応じて決定される。

以下に、本発明のゴム製品の一例について説明する。図3に、歯付きベルト30の分解斜視図を示す。歯付きベルト30は、本体31と、本体31に埋め込まれた複数のコード32とを備える。本体31は、ゴム、またはゴムと他の材料とによって構成される。コード32は、本発明の補強用コードであり、歯付きベルト30の移動方向に平行に配置される。コード32を除く部分については、公知の部材を適用できる。

20      [実施例]

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

[実施例1]

炭素繊維ストランドにRFL処理液を含浸させたのち、熱処理(180℃で120秒間)して乾燥させた。このようにして、被膜が形成された炭素繊維ストランド(被膜20重量%)を作製した。炭素繊維ストランドには、炭素繊維のフィラメント(直径7.0μm)を6000本束

ねた炭素繊維ストランド（400 tex、外径約0.76 mm、弾性率  
235 GPa、密度約1.76 g/cm<sup>3</sup>、無燃品、東邦テナックス株  
式会社製）を用いた。また、RFL処理液には、レゾルシンホルマリン  
縮合物の溶液（固形分8重量%）と、ビニルピリジーン-スチレン-ブタ  
ジエンラテックス（固形分40重量%）と、クロロスルホン化ポリエチ  
レンゴム分散液（固形分40重量%）とを、固形分重量比で2：13：  
6の比で混合した混合物を用いた。

また、被膜が形成されたガラス繊維ストランド（約100 tex、外  
径約0.35 mm、弾性率70 GPa、密度約2.5 g/cm<sup>3</sup>、被膜  
20重量%）を用意した。このガラス繊維ストランドは、ガラス繊維の  
フィラメント（Eガラス組成、直径9 μm）を600本束ねたストラン  
ドにRFL処理液を含浸させたのち、熱処理（180℃で120秒間乾  
燥）することによって乾燥し、次いで、S方向に下撚り（2.0回/2  
5 mm）を加えることによって製造された。

次に、図1に示すように、1本の炭素繊維ストランドの周囲に9本の  
ガラス繊維ストランドを配置し、Z方向に上撚り（2.0回/25 mm）  
を加えることによって、第1のコード（直径約1.15 mm）を得た。  
第1のコードにおいて、炭素繊維ストランドの断面積は、炭素繊維ス  
トランドの断面積とガラス繊維ストランドの全断面積との合計の34%  
であった。また、第1のコードの番手（linear density）は1650 tex、すなわち、長さ1000 mあたりの重量が165  
0 gであった。

第1のコードに、表1に示す組成のオーバーコート用処理剤を塗布し  
て乾燥させ、オーバーコート層が形成された第2のコードを得た。オー  
バーコート層の重量は、第1のコードの5重量%であった。

〔表 1〕

| 成分   | 比率(重量部) |
|--|---------|
| クロロスルホン化ポリエチレングム(CSM)<br>(東ソー株式会社製、商品名TS-340、<br>塩素含有量43質量%、硫黄含有量1.1質量%) | 5.25    |
| p-ジニトロソベンゼン  | 2.25    |
| カーボンブラック   | 3.0     |
| キシレンとトリクロルエチレンとの混合溶媒<br>(キシレンとトリクロルエチレンとの重量比=1.5対1.0)                    | 85.0    |

第2のコードについて、コード1本あたりの引張強度、および破断時の伸び(%)を測定した。また、コードに引張荷重を加えてコードの長さの伸びが0.4%になったときのコード1本あたりの引張荷重を測定した。伸長時の引張荷重が大きいほど、寸法安定性が優れていることを示す。初期の引張強度は710N/コードであった。破断時の伸びは2.7%であった。引張荷重は110N/コードであった。

また、1本の第2のコードを、2枚のゴムシート(幅10mm、長さ300mm、厚さ1mm)で挟み、両面から150℃で20分間プレス加硫することによって帯状のサンプルを作製した。ゴムシートは、表2

〔表 2〕

| 成分   | 比率(重量部) |
|--|---------|
| 水素化アクリルニトリル-ブタジエンゴム<br>(ゼットポール2020、日本ゼオン株式会社製) | 100     |
| 亜鉛華1号  | 5       |
| ステアリン酸   | 1.0     |
| HAFカーボン  | 60      |
| トリオクチルトリメリテイト                                  | 10      |
| 4,4-( $\alpha,\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン       | 1.5     |
| 2-メルカプトベンズイミダゾール亜鉛塩                            | 1.5     |
| 硫黄   | 0.5     |
| テトラメチルチウラムスルフィド                                | 1.5     |
| シクロヘキシル-ベンゾチアジルスルフェンアミド                        | 1.0     |

次に、得られたサンプルについて、図4に示す屈曲試験機40で屈曲試験を行った。屈曲試験機40は、直径25mmの1個の平プーリ41

と、モータ（図示せず）と、４個のガイドプーリ４２とを備える。まず、作製されたサンプル４３を、５個のプーリに架けた。そして、サンプル４３の一端４３ａにおもりをつけて、サンプル４３に９．８Ｎの初期張力を与えた。その状態で、サンプル４３の他端４３ｂを図４の矢印の方向に１０ｃｍの移動幅で１万回往復運動させ、平プーリ４１の部分でサンプル４３を繰り返し屈曲させた。屈曲試験は室温で行った。このようにして、サンプル４３の屈曲試験を行ったのち、屈曲試験後のサンプルの引張強度を測定した。そして、屈曲試験前のサンプルの引張強度を１００％としたときの、屈曲試験後のサンプルの引張強度の保持率（％）を求めた。この引張強度の保持率の値が高いほど耐屈曲疲労性に優れていることを示す。実施例１のサンプルの引張強度の保持率は８３％であった。

#### 〔実施例２〕

まず、実施例１と同様に、被膜を備える炭素繊維ストランドを作製し、これにＳ方向に下撚り（２．０回／２５ｍｍ）を加えた。このようにして得られた炭素繊維ストランドを用いることを除いて、実施例１と同様の方法で第１のコード（直径１．１８ｍｍ）を作製した。この第１のコードの番手は、１７７０tex、すなわち、長さ１０００ｍあたりの重量が１７７０ｇであった。

次に、実施例１と同様に、第１のコードの表面にオーバーコート層を形成した。このようにして、オーバーコート層を備える第２のコードを得た。オーバーコート層の重量は、第１のコードの５重量％であった。この第２のコードについて実施例１と同様に評価を行った。また、実施例１と同様に屈曲試験用のサンプルを作製して屈曲試験を行った。

その結果、コード１本あたりの初期の引張強度は１０８０Ｎ／コードであった。破断時の伸びは２．１％であった。０．４％伸長時のコード

1 本あたりの引張荷重は 2 0 0 N / コードであった。屈曲試験後の引張強度保持率は 7 1 % であった。

[比較例 1]

比較例 1 では、炭素繊維ストランドを用いずにコードを作製した。具体的には、まず、実施例 1 で用いたガラス繊維ストランド、すなわち、R F L 処理して S 方向に下撚りしたガラス繊維ストランドを用意した。このガラス繊維ストランドを 1 1 本束ねて Z 方向に上撚り ( 2 . 0 回 / 2 5 m m ) を加え、炭素繊維を含まない第 1 のコード ( 直径約 1 . 1 3 m m ) を得た。この第 1 のコードの番手は 1 4 4 0 t e x 、すなわち、長さ 1 0 0 0 m あたりの重量が 1 4 4 0 g であった。

次に、実施例 1 と同様に、第 1 のコードの表面にオーバーコート層を形成した。このようにして、オーバーコート層を備える第 2 のコードを得た。オーバーコート層の重量は、コードの 5 重量 % であった。この第 2 のコードについて実施例 1 と同様に評価を行った。また、実施例 1 と同様に屈曲試験用のサンプルを作製して屈曲試験を行った。

その結果、コード 1 本あたりの初期の引張強度は 8 9 0 N / コードであった。破断時の伸びは 3 . 4 % であった。0 . 4 % 伸長時のコード 1 本あたりの引張荷重は 8 0 N / コードであった。また、屈曲試験後の引張強度保持率は 5 1 % であった。

[比較例 2]

比較例 2 では、ガラス繊維ストランドを用いずにコードを作製した。具体的には、まず、炭素繊維のフィラメント ( 直径 6 . 9  $\mu$  m ) を 1 2 0 0 0 本束ねた炭素繊維ストランド ( 8 0 0 t e x 、弾性率 2 4 0 G P a 、密度約 1 . 8 0 g / c m <sup>3</sup> 、無燃品、東邦テナックス株式会社製 ) に撚り ( 2 . 0 回 / 2 5 m m ) を加え、上記オーバーコート用処理剤を塗布して乾燥させた。このようにして、オーバーコート層を備えるコー



- ド（直径 1. 1 0 mm）を得た。このコードの番手は 1 1 4 0 t e x、すなわち、長さ 1 0 0 0 m あたりの重量が 1 1 4 0 g であった。オーバーコート層の重量は、コードの 5 重量％であった。このコードについて実施例 1 と同様に評価を行った。また、実施例 1 と同様に屈曲試験用の
- 5 サンプルを作製して屈曲試験を行った。

その結果、コード 1 本あたりの初期の引張強度は 1 4 4 0 N / コードであった。破断時の伸びは 2. 1 ％であった。0. 4 ％伸長時のコード 1 本あたりの引張荷重は 9 0 N / コードであった。また、屈曲試験後の引張強度保持率は 6 8 ％であった。

- 10 実施例 1, 2 および比較例 1, 2 について、ストランドの種類、番手、0. 4 ％伸長時の引張荷重、および引張強度保持率を表 3 に示す。

〔表 3〕

|       | ストランドの構成繊維<br>(ストランドの本数) |                | 番手<br>[g/1000m] | 伸長時<br>引張荷重<br>[N/cord] | 屈曲試験後<br>引張強度の<br>保持率[%] |
|-------|--------------------------|----------------|-----------------|-------------------------|--------------------------|
|       | 中心部                      | 外周部            |                 |                         |                          |
| 実施例 1 | 炭素繊維<br>(1本)             | Eガラス繊維<br>(9本) | 1650            | 110                     | 83                       |
| 実施例 2 | 炭素繊維<br>(1本)             | Eガラス繊維<br>(9本) | 1770            | 200                     | 71                       |
| 比較例 1 | Eガラス繊維<br>(11本)          | —              | 1440            | 80                      | 51                       |
| 比較例 2 | 炭素繊維<br>(2本)             | —              | 1140            | 90                      | 68                       |

- 表 3 から明らかなように、実施例 1 および 2 のコードは、0. 4 ％伸長時の引張荷重、および引張強度保持率が高く、寸法安定性および耐屈曲疲労性に優れていた。これに対して、補強用繊維としてガラス繊維ストランドのみを用いた比較例 1 のコードは、伸長時の引張荷重および引張強度保持率がともに低く、寸法安定性および耐屈曲疲労性がともに実施例 1 および 2 のコードと比べて劣っていた。また、補強用繊維として炭素繊維ストランドのみを用いた比較例 2 のコードは、伸長時の引張荷
- 15

重および引張強度保持率は比較例 1 のコードよりも高かったが、実施例 1 および 2 のコードに比べて劣っていた。

実施例 1 のコードは、実施例 2 のコードに比べて、屈曲試験後の引張強度保持率が高く、伸長時の引張荷重は低かった。従って、実施例 1 の  
5 コードは、実施例 2 のコードよりも耐屈曲疲労性に優れる。また、実施例 2 のコードは、実施例 1 のコードよりも寸法安定性に優れる。

撚りコードは、一般的に、撚り数が多くなると耐屈曲疲労性が向上し、撚り数が少なくなると寸法安定性が向上する。実施例 1 のコードでは、Z 方向に上撚りを加える際に、炭素繊維ストランド（下撚りなし）にも撚りが加わる。その結果、炭素繊維ストランドには、Z 方向に約 2.  
10 0 回／25 mm の撚りが加わる。一方、実施例 2 のコードでは、Z 方向に上撚りを加える際に、炭素繊維ストランド（S 方向に下撚り）の下撚りが減少し、下撚りがほぼなくなる。これらの撚りの差によって、実施例 1 のコードと実施例 2 のコードとの性能差が生じていると考えられる  
15 。したがって、上撚り後の炭素繊維ストランドの実質的な撚り数は、耐屈曲疲労性が重視される場合には 0.5 ～ 5.0 回／25 mm の範囲であることが好ましく、寸法安定性が重視される場合には、0.5 回／25 mm 未満（無撚りの場合を含む）であることが好ましい。

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

#### 産業上の利用の可能性

25 本発明によれば、ゴム製品の補強に十分な引張強度を有するとともに、寸法安定性および耐屈曲疲労性が高い補強用コードが得られる。該コ

ードは、様々なゴム製品に適用でき、特に、高い寸法安定性と高い耐屈曲疲労性とを要求されるようなゴム製品に好適に用いられる。たとえば、該コードは、タイミングベルトなどの歯付きベルトや、ゴムクローラに好適に用いられる。

## 請 求 の 範 囲

1. ゴムを補強するための補強用コードであって、炭素繊維ストランド  
と前記炭素繊維ストランドの周囲に配置された複数のガラス繊維ストラ  
5   ンドとを含む補強用コード。
2. 前記炭素繊維ストランドの全断面積が、前記炭素繊維ストランドの  
全断面積と前記ガラス繊維ストランドの全断面積との合計の20～80  
%の範囲である請求項1に記載の補強用コード。
- 10   3. 前記炭素繊維ストランドの撚り数が5.0回/25mm以下である  
請求項1に記載の補強用コード。
4. 前記ガラス繊維ストランドの表面が、レゾルシンおよびホルマリン  
15   の縮合物とゴムラテックスとを主成分とする処理液によって処理されて  
いる請求項1に記載の補強用コード。
5. 前記ガラス繊維ストランドが、0.25～5.0回/25mmの範  
囲の撚り数で下撚りされている請求項1に記載の補強用コード。
- 20   6. 前記ガラス繊維ストランドの下撚りの方向とは逆の方向に上撚りさ  
れている請求項5に記載の補強用コード。
7. 前記炭素繊維ストランドと前記ガラス繊維ストランドとが同じ方向  
25   に下撚りされている請求項1に記載の補強用コード。

8. 上燃り数が 0.5 ～ 10 回 / 25 mm の範囲である請求項 1 に記載の補強用コード。

9. 表面がゴムで被覆されている請求項 1 に記載の補強用コード。

5

10. ゴム部と、前記ゴム部に埋め込まれた補強用コードとを含み、前記補強用コードが請求項 1 に記載の補強用コードであるゴム製品。

11. 前記補強用コードの占める割合が 10 ～ 70 重量 % の範囲である  
10 請求項 10 に記載のゴム製品。

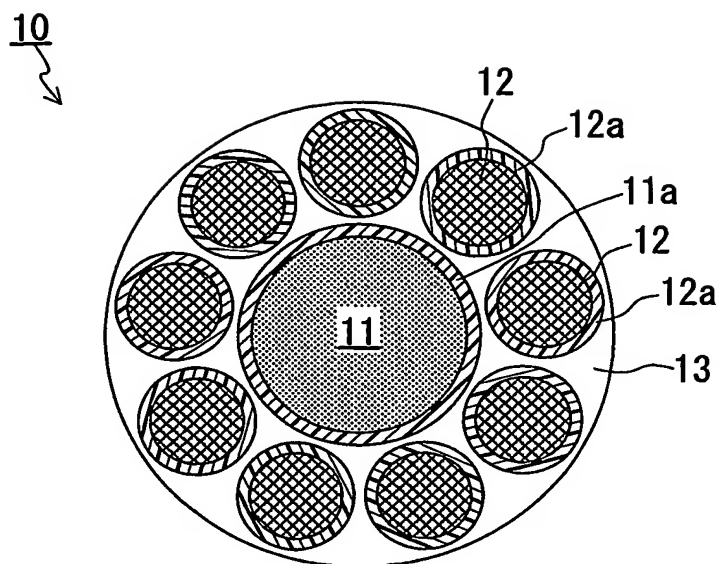


Fig. 1

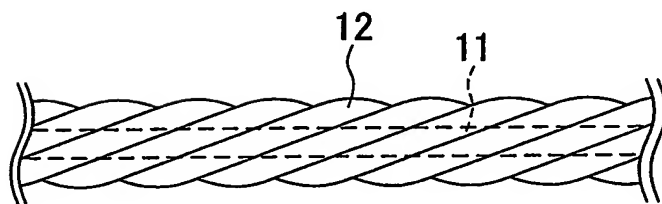


Fig. 2

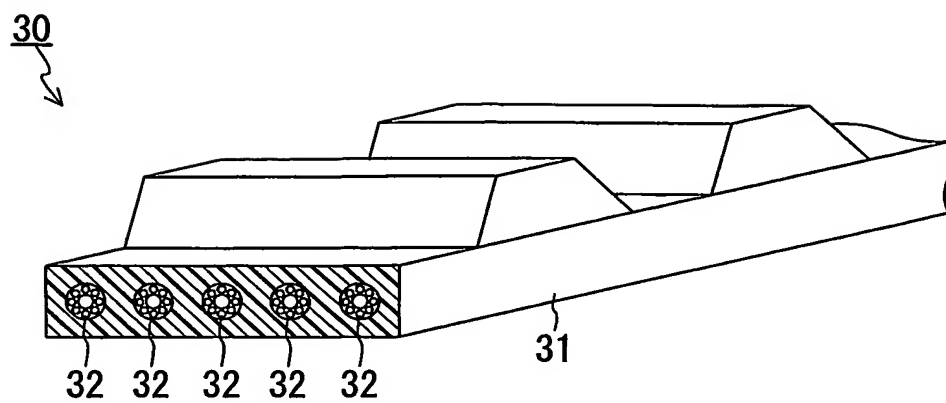


Fig. 3

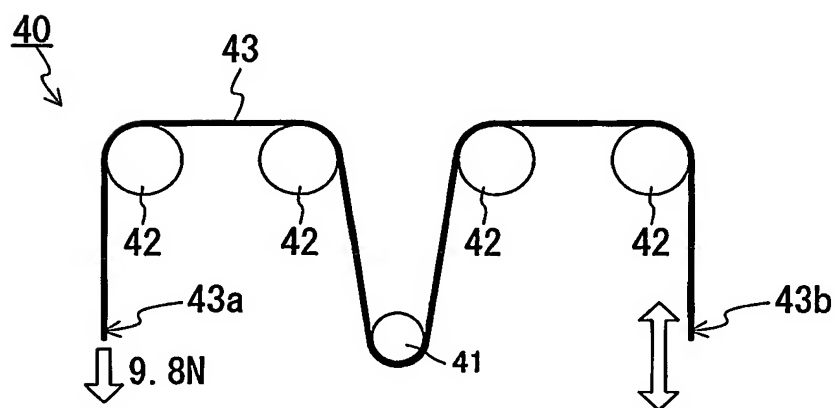


Fig. 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> D07B5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D07B1/00-9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 59-168197 A (Fuji Fiberglas Kabushiki Kaisha),<br>21 September, 1984 (21.09.84),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-11                  |
| A         | JP 63-175195 U (Obayashi Corp.),<br>14 November, 1988 (14.11.88),<br>Full text<br>(Family: none)                   | 1-11                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 July, 2004 (13.07.04)Date of mailing of the international search report  
17 August, 2004 (17.08.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> D07B 5/00

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> D07B 1/00-9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                             | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 59-168197 A (富士ファイバーグラス株式会社)<br>1984. 09. 21, 全文 (ファミリーなし) | 1-11             |
| A               | JP 63-175195 U (株式会社大林組)<br>1988. 11. 14, 全文 (ファミリーなし)        | 1-11             |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13. 07. 2004

国際調査報告の発送日 17. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 4S 7722  
佐野 健治

電話番号 03-3581-1101 内線 3430